

METHOD AND DEVICE FOR ETCHING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

Publication number: JP1259184 (A)

Publication date: 1989-10-16

Inventor(s): MINAMI UCHITSUGU; TAKADA SHINZO; NANTO HIDEHITO;
SHIMIZU MASANORI; SATOU HIROTOSHI

Applicant(s): GUNZE KK

Classification:

- international: C23F4/00; H01B13/00; H01L21/302; H01L21/306; H01L21/3065;
C23F4/00; H01B13/00; H01L21/02; (IPC1-7): C23F4/00;
H01B13/00; H01L21/302; H01L21/306

- European:

Application number: JP19880072785 19880325

Priority number(s): JP19880072785 19880325; JP19870248308 19871001

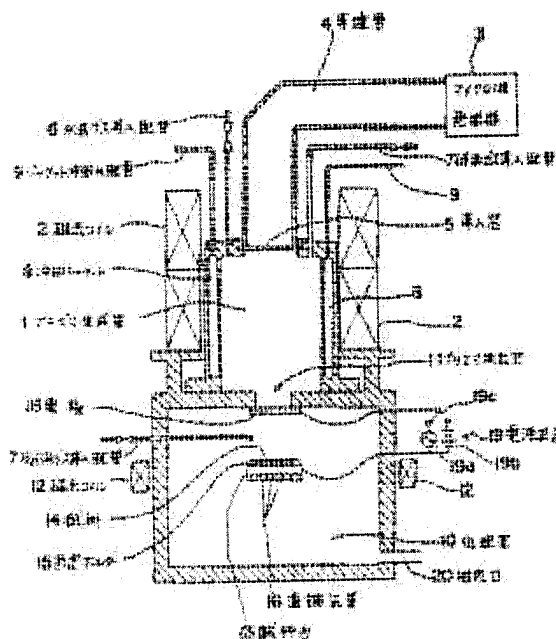
Also published as:

JP3001891 (B2)

Abstract of JP 1259184 (A)

PURPOSE: To perform etching in one stage under optimum conditions by using ECR (electron cyclotron resonance) hydrogen plasma to etch a transparent conductive film on a substrate.

CONSTITUTION: Gaseous hydrogen is introduced into an evacuated plasma producing chamber 1, a magnetic field is impressed by a magnetic coil 2, and a microwave is introduced from a microwave inlet window 5. The electron of the hydrogen atom is cyclotron-resonated, accelerated by absorbing the microwave energy, and allowed to collide with hydrogen molecule to form hydrogen plasma or hydrogen radical. The formed hydrogen plasma is drawn into a treating chamber 10 by the divergent magnetic field caused by the impressed magnetic field from a plasma drawing window 11, and projected on a transparent conductive film. The irradiated part of the transparent conductive film of tin oxide, etc., firstly exhibits a metallic luster by the irradiation of the ECR hydrogen plasma. When irradiation is continued, a metallic color is faded, and the film becomes colorless and transparent. When the surface resistance at this place is measured, the electric resistance value shows infinity, and the removal of the transparent conductive film is confirmed.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-259184

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月16日

C 23 F 4/00
H 01 B 13/00
H 01 L 21/302
21/306

HCB

Z-6793-4K
D-7364-5G
D-8223-5F
F-7342-5F

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全13頁)

⑭ 発明の名称 透明導電膜のエッチング方法及びその装置

⑯ 特 願 昭63-72785

⑰ 出 願 昭63(1988)3月25日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)10月1日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-248308

⑴ 発 明 者 南 内 嗣 石川県金沢市八日市2丁目449番地の3
⑵ 発 明 者 高 田 新 三 石川県石川郡野々市町柳町110番地の2
⑶ 発 明 者 南 戸 秀 仁 石川県石川郡鶴来町本町4丁目ヲ48番地
⑷ 発 明 者 清 水 正 憲 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場
内
⑸ 発 明 者 佐 藤 博 十 志 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社守山工場
内
⑹ 出 願 人 グ ン ゼ 株 式 会 社 京都府綾部市青野町膳所1番地
⑺ 代 理 人 弁 理 士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透明導電膜のエッチング方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

(1) ECR(電子サイクロトロン共鳴)水素プラズマを用いて、各種基体上に形成された透明導電膜をエッチングすることを特徴とする透明導電膜のエッチング方法。

(2) ECR水素プラズマに、不活性ガス、窒素、酸素、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲンガス、ハロゲン化水素、ハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素、硫黄化合物系ガス、窒素化合物系ガスより選ばれた少なくとも一種類のガスのラジカルやプラズマを併用する請求項(1)記載の透明導電膜のエッチング方法。

(3) ECR水素プラズマを透明導電膜に照射しながら同時に酸素、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲンガス、ハロゲン化水素、ハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素、硫黄化合物系ガス、窒素化合物系ガスより選

ばれた少なくとも一種類を反応用ガスとして透明導電膜に接触反応させる請求項(1)または(2)に記載の透明導電膜のエッチング方法。

(4) 各種基体上の透明導電膜上に形成したレジストパターンを使用し該透明導電膜の所望の部分を選択的にエッチングする請求項(1)ないし

(3)のいずれか1項に記載の透明導電膜のエッチング方法。

(5) ECR水素プラズマを用いて、各種基体上に形成された透明導電膜を還元し、還元した膜をウエット法化学エッチングによって除去することを特徴とする透明導電膜のエッチング方法。

(6) 真空にしたプラズマ生成室にマイクロ波を導入し、更に外部より磁界を加えることにより、該プラズマ生成室内のガスを電子サイクロトロン共鳴させてプラズマにし、処理室にて、前記水素プラズマを用いて各種基体上の透明導電膜をエッチング処理するECRプラズマ処理装置であって、プラズマ生成用ガスとして水素ガスを用いるとともに、前記処理室におけるエッチング処理を促進

させるために、処理室に各種反応用ガスを導入させる反応用ガス導入手段を備えたことを特徴とする透明導電膜のエッチング装置。

(7) 上記プラズマ生成室で生じた水素プラズマのエネルギーレベルを低減させるために上記処理室にミラー磁界発生用の磁界印加手段を更に備えた請求項(6)記載の透明導電膜のエッチング装置。

(8) 上記プラズマ生成室で生成された水素プラズマを処理室に導くためのプラズマ取出部に設けられた電極と、この電極と透明導電膜を配置する試料台に設けられた電極との間に試料台側が負極性となるように直流電圧、もしくは高周波電圧を印加する電源装置とを備え、透明導電膜に対し引き出し電界を印加する請求項(6)記載の透明導電膜のエッチング装置。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、所望の透明導電膜のパターンを形成するために、各種基体上の透明導電膜をエッチン

グする方法及びその装置に関する。

[従来の技術]

透明導電膜の例えばパターンの形成は生産性、大面積処理性に優れるウエット法、即ちレジストによるパターン形成、次いで薬液にて化学的にエッチング除去するウエット法が主流を占めている。

ここで用いられる透明導電膜としては、デバイス構成上化学的に安定性があることが必要なので、酸化錫系、酸化亜鉛系、酸化インジウム系、酸化チタン系等の金属酸化物およびパラジウム、金、銀等の金属薄膜が利用されていて、中でも可視光透過性に優れ化学的に安定な酸化錫や酸化インジウム・錫が多く使われている。

[発明が解決しようとする課題]

ところが、このような化学的に安定な透明導電膜を用いたことにより、デバイス作成に不可欠なパターン形成に際し、ウエット法を用いた従来のエッチング技術では透明導電膜のエッチング処理が困難になり、強酸、かつ高温等での過酷な条件での処理や様々な工夫を要し、更には公害に係る

- 3 -

廃液の処理等が実用上の問題点になっている。

この発明は、上述した問題点を解決するためになされたものであり、透明導電膜を容易にエッチング処理できるエッチング方法及びその装置を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

請求項(1)に記載した本発明の透明導電膜のエッチング方法は、ECR(電子サイクロトロン共鳴)水素プラズマを用いて、各種基体上に形成された透明導電膜をエッチングすることを特徴とし、その際、エッチング速度を早めるために、必要に応じ、不活性ガスあるいは反応用ガスの併用、更にはプラズマ引き出し電界の印加を行う。

又、請求項(6)に記載した本発明の透明導電膜のエッチング装置は、真空にしたプラズマ生成室にマイクロ波を導入し、更に外部より磁界を加えることにより、該プラズマ生成室内のガスを電子サイクロトロン共鳴させてプラズマにし、処理室にて、前記水素プラズマを用いて各種基体上の透明導電膜をエッチング処理するECRプラズマ処

理装置であって、プラズマ生成用ガスとして水素ガスを用いるとともに、前記処理室におけるエッチング処理を促進させるために、処理室に各種反応用ガスを導入させる反応用ガス導入手段を備えたことを特徴とする。

[作用]

ECR水素プラズマを用いて透明導電膜のエッチングを行えば、まず、プラズマ中の活性水素による還元作用によって酸化金属である透明導電膜は蒸発温度の低い、金属もしくは水素化合物化した金属に還元され、引き続き、水素プラズマによるスパッタ作用が働き基板上の金属が容易かつ効果的に除去されるようになる。

他のプラズマ生成法、例えばグロー放電法に較べこのECR法は、イオン化率が桁違いに大きい水素プラズマが得られるため還元を伴う透明導電膜のエッチングに極めて適している。

このECR水素プラズマの利点はこれ以外に、ミラー磁界を印加することにより比較的低エネルギーのプラズマが利用でき、制御も容易なことか

- 4 -

ら最適の処理条件が選びやすいので耐熱性に劣るプラスチック材料基板上の膜も安全に処理することができかつ十分な処理効果が得られる。

尚、水素プラズマは質量が小さいため金属化した部分の除去能率が低く、除去に長時間を要することが予想され事実その通りであった。

この問題に関し、質量の重い元素例えばアルゴン等の不活性ガスを水素ガスに添加したところスパッタ能率が向上し、透明導電膜を除去するのに要する時間(以後エッチング所要時間と言う)が大幅に短縮できることを見出した。

不活性ガス以外でも例えば四塩化炭素や酢酸ブチルの如く ECR 水素プラズマを生成する雰囲気条件でガス化する無機化合物や有機化合物の添加もまた有効である。即ちこれらのガス(以下併用ガスと言う)はプラズマ生成室内で分解し、その生成物が、プラズマ化やラジカル化されるが、その中の水素成分は透明導電膜の還元作用にあづかり、他の質量の大きい成分はスパッタの能率を向上するのに働き、更には金属の酸化物や有機金属

を生成して、化学反応によるエッチングが期待できるからである。

酸性生成物を生じる併用ガスの場合、即ち、ハロゲン化水素、硝酸、あるいは、硫酸等の酸性ガスとか、プラズマ雰囲気中で活性ふっ素や活性塩素等の酸性生成物を生成する化合物等を併用した場合では、これら併用物の酸性生成物と、水素プラズマや水素ラジカルにより透明導電膜が還元されて金属化した部分あるいは水素化合物化した部分とが化学的に反応して金属化部分を除去する作用が加わる結果、エッチング所要時間を一段と短くすることができる。

これは、活性水素により金属化した部分を酸化物あるいはメチル化物、エチル化物の化合物の形で取り除くからであると推定される。ただし併用ガスだけでは駄目で水素ガスが入っていることが肝要である。例えばアルコールガスの場合、プラズマ生成室の壁面や透明導電膜上に炭素の堆積を生じエッチングを阻害するようで、 CCl_4 についても塩素による腐食やカーボンの堆積、塩素ガス

- 7 -

の残留の問題がある。水素ガスは透明導電膜還元その他にこれらの堆積物の除去や堆積防止の働きをする。

このような併用ガスの具体例として、炭化水素についてはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、アセチアレン、ベンゼン、トルエン、キシレンを、アルコールについてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールを、ケトンについてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、エステルについては酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミルを、エーテルについてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルを、ハロゲンガスについてはふっ素、塩素を、ハロゲン化水素についてはふっ酸、塩酸、臭酸を、ハロゲン化炭素については四塩化炭素、クロロトリフルオルメタン、ジクロルジフルオルメタン、クロ

- 8 -

ルフルオロエチレン、ジクロロトリフルオルエタン、オクタフルオルプロパン、クロロフルオルエチレンを、ハロゲン化炭素についてはメチレンクロライド、エチレンクロライド、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロロフォルム、クロルベンゼン、メタジクロルベンゼン、パラジクロルベンゼン、硫黄化合物系ガスについては亜硫酸、硫酸、六ふっ化硫黄、二硫化炭素、硫化水素を、窒素酸化物系ガスについてはアンモニア、ヒドラジン、一酸化窒素、二酸化窒素、硝酸、無水硝酸を例示できる。必要に応じてこれらの各物質を混合して用いることができるのは勿論である。

更に本発明者らは ECR 水素プラズマを照射しつつある透明導電膜に別途導入した反応用ガスを接触反応させる方法においても、ECR 水素プラズマ単独または他のガスを併用した場合と同様またはそれ以上にエッチング所要時間を短縮できることを見出した。

即ちこれは、プラズマ生成室から取り出された水素イオンや水素ラジカルとか、プラズマ生成室

の水素ガスに他のガスを添加併用している場合は、この併用ガスが分解して生成した成分の、イオンやラジカルが別途処理室へ導入した反応用ガスと衝突して、反応用ガスを分解し、その生成物をイオンやラジカルにするが、還元性の水素イオンやラジカル及び生成物のイオンやラジカルは透明導電膜を還元して金属化する作用もしくは水素化物化する作用を伴いながら、また酸性生成物が生成される場合は金属化部分の化学的な除去作用を伴いながら他の生成物と共に透明導電膜をスパッタ作用で除去する働きをすることによるもので、これらの三作用が相乗的に働き合う結果、エッチング所要時間を飛躍的に短縮し得たものである。併用ガスを用いる場合であっても以上のことは云えるものである。なお反応用ガスの具体例としては上述した併用ガスと同じ物質を例示することができる。

また尚、これらの併用ガスや反応用ガスについては、これ以外にも適宜の物質の使用が可能であり特に制限はない、また、前記した各種物質の具

体例についても、これ以外の適宜の物質が使用できることは勿論で特に制限をうけるものではない。

以上はECR水素プラズマを透明導電膜に照射して還元金属化もしくは水素化物化し、引き続き照射を続けることにより金属化部分をスパッタ作用により除去する乾式、一工程のエッチング方法であってそのメリットは大きい。しかしECR水素プラズマによる透明導電膜、特に酸化錫系透明導電膜の還元金属化もしくは水素化物化は極めて容易かつ短時間で終了するが金属化部分のスパッタによる除去は概して能率が悪く比較的長時間を要するが、一方、金属化した膜もしくは水素化物化した膜は格別な工夫を要することもなく常温程度の酸液、もしくはアルカリ液で容易に除去することができるので、透明導電膜のエッチング方法として、ECR水素プラズマ照射による透明導電膜の還元金属化もしくは水素化物化工程と、常温程度の酸液、もしくはアルカリ液による金属化部分の溶解除去工程と組み合わせる方法は極めて実用的である。特に酸化錫系透明導電膜においては、

-11-

酸化錫がとりわけ水素で還元されやすいこと及び金属錫が廃液処理の比較的容易な例えば塩酸で常温において容易に溶解除去し得ること等の利点がある。

一方、酸化錫が極めて化学薬品に対して安定でありウエット法による化学的エッチングが困難であることは対象的であり、本発明の方法は酸化錫系透明導電膜のエッチングに関し格別に実用性が高い。透明導電膜の所定部をエッチング処理することにより形成されるパターンは前記所定部以外の透明導電膜部分が、すくなくともエッチング処理の間、プラズマによる照射や反応用ガスとの接触がなされないよう遮蔽隔離することによって形成することができる。

遮蔽隔離の方法として、レジスト材料層を印刷等により透明導電膜上の所望の個所に設ける方法や、シート状材料を所望の形状に切り抜いて得たパターンマスクを透明導電膜上に重ねる方法がある。前者はエッチング処理後必要に応じレジストを除去する工程を要する。後者はレジスト除去の

工程を要しない利点があるが、透明導電膜との密着が不完全となりやすい不利点がある。不完全であると、まわり込み等が起こり、パターン周辺の精度が悪くなる。密着に関し、静電気力や磁気力を利用する方法があるが本発明に関しては、無用の電界や磁界を与えるため不都合であり、また照射損傷を生じるので適宜パターンの更新を要する。以上の理由からレジストパターンを用いるとした方法が本発明のエッチング方法には適しているが本発明の実施態様として特にこの方法に限定したものではなく他の方法も実施可能であることは勿論である。この際、レジストパターンを形成するためのレジスト材料としては各種のものが自由に用いられ特に制限はないが、通常はポリメチルメタクリル系、マレイン酸変成ロジン系等を例示できる。

本発明に係る請求項(6)の第2発明は請求項(1)の第1の発明を実施するための好ましい装置であって本発明はその第1発明の範囲内においてあらゆる態様をとることが可能であることは勿論

-12-

である。

尚、プラズマ生成室で生成されたプラズマのエネルギーは極めて高く、数eVにも達することからこの雰囲気中で透明導電膜を処理すると照射損傷や加熱を生じるので、処理室へ引き出し水素プラズマのエネルギーを低減させるためのミラー磁界発生用の磁界印加手段を必要に応じて設けてもよく、又、処理室でのエッチング速度をコントロールするため、試料に対して引き出し電界を印加してもよい。

第1図は本発明を実施するための好ましい一例を示している。

1は、ガスをプラズマにするプラズマ生成室である。2は、プラズマ生成室内に後述する磁界を発生させる磁気コイルであり、プラズマ生成室1の外周に設けられる。3は2.45GHzのマイクロ波を発振するマイクロ波発振器であり、このマイクロ波発振器3で発振されたマイクロ波は、導波管4を経てプラズマ生成室1に設けられたマイクロ波導入窓5(直接導入もしくはアンテナ導入)

より生成室内に導入される。この導入窓5には気密を保つとともにマイクロ波が通過可能な適宜の物質による隔壁が設けられている。6は、プラズマ化する水素ガスをプラズマ生成室1に導入するための水素ガス導入配管であり、7は、併用ガスを生成室1に導入するための併用ガス導入配管である。8はプラズマ生成室1の壁面を冷却するための冷却ジャケットであり、この冷却ジャケット8にはジャケット冷却水配管9を介して冷却水が通水される。

10は、エッチング処理が行なわれる処理室であり、プラズマ生成室1とはプラズマ取出窓11を介して連通状態となっている。12は、処理室10内に後述するミラー磁界を発生させる磁気コイルであり、処理室10の外周に設けられる。13は試料台であり、14は試料台13上に載置された試料を示し、15は、試料台上の試料14を保持する固定ホルダーである。尚、この試料14は、真空を破らずに処理室10に出し入れ可能にする試料供給装置を設ければ更に便利であり生産

- 15 -

性が高まる。16は、試料14を加熱もしくは冷却するために試料台13内に組み込まれた温調装置である。17はエッチング処理される試料14に対し反応を促進させるための反応用ガスを導入する反応用ガス導入配管である。18は、電極であり、前記プラズマ取出窓11に設けられる。19は、高周波電源19a及び直流電源19bからなる電源装置であり、切換スイッチ19cの切り換えにより、どちらか一方の電源が前記電極18と試料台13に設けられた電極との間に印加される。尚、直流電源19bは、図示したように、試料台側に負極が印加されるようになっている。20は、プラズマ生成室1及び処理室10を真空引きする際の排気口であり、内部の真空度としては、プラズマ生成室1内にて、導入した水素ガスが平均自由行程内で電子が一回以上回転できるように例えば 10^{-3} ないし 10^{-4} Torr程度に保たれる。

上記装置の特徴の一つは、本発明の請求項(6)に記載の如く、プラズマ用水素ガスをプラズマ生成室1へ導入するための水素ガス供給装置(図示

せず)同配管6以外に、必要に応じ同請求項(2)に記載した併用ガスをプラズマ生成室1に導入するための併用ガス供給装置(図示せず)同配管7を設けたこと、同請求項(3)記載の反応用ガスを処理室10内の透明導電膜に接触させるに適した位置に誘導するための反応用ガス供給装置(図示せず)同配管17を設けたことにある。尚、プラズマ生成室に水素ガスと併用ガスを導入する場合、あらかじめ水素ガスと併用ガスを所望の割合合いで混合したガスを使用すれば併用ガスの供給装置及び配管は必要としないが混合比率を随時任意に変化させるためには、使用ガスの種類数に応じた供給装置、同配管を設けた方が便利である。この場合プラズマ生成室外でガスを混合するシステムを設け、プラズマ生成室への導入配管を一系統とすることも勿論可能である。またプラズマ生成室1へのガス導入口数を一ガス種当たりで複数設けることも可能で特に制限はない。

尚、この反応用ガス導入配管17を使用するときには併用ガス導入配管7を使用せず、この配管7

- 16 -

を使用するときは前記の配管 17 は使用しないが、必要なら同時に使用することも可能である。

今一つの特徴は本発明の請求項(7)及び(8)に記載の如く必要に応じてミラー磁界発生用の磁気コイル 12 を設けたことおよびプラズマ取出窓 11 に電極 18 を設け、この電極 18 と透明導電膜を照射処理する試料台 13 に設けられた電極との間に試料台側が負極性となるような直流電圧、または高周波電圧を印加する電源装置 19 及び同配線を設け、試料に対し引き出し電界を形成したことにある。

ミラー磁界は発散磁界をピンチしてプラズマ生成室から拡散してくるイオンのエネルギーを減じ低エネルギーレベルのイオンの利用を可能にし照射損傷や加熱を防止する。必要に応じ試料台 13 の下部付近に永久磁石を配し、ミラー磁界発生用コイルに代えることが可能である。

他方、試料に対する引き出し電界として、試料台 13 とプラズマ取出窓 11 とに設けた電極との間に試料台側が負極となるような直流電圧もしくは

高周波電圧を印加することにより取出窓から引出されるプラズマ中のイオンの速度が加速され密度が増加する結果、運動エネルギーが増すことに加え、単位時間当りに透明導電膜に到達するイオンやラジカルの量も増すのでエッチング能率を著しく促進するばかりでなく、指向性よく均一に取り出されることから大面積の処理に適する。更に高周波電圧を印加した場合は局所的な放電を伴なうことにより中性化しようとするプラズマを再賦活する効果も期待される。等々、エッチング所要時間を飛躍的に短縮することができる。尚、電源装置 19 に適用された直流電圧及び高周波電圧はあくまで例であって他の適宜の電圧の使用が可能である。

要するにイオンやラジカルのエネルギーが増すと透明導電膜や被照射機材の加熱や照射損傷を生じやすくなる、他方イオンやラジカルのエネルギーが低いとエッチング所要時間が長くなる。

又、電極 18 に対する印加電圧を調整することによりイオンやラジカルのエネルギーを広い範囲

- 19 -

で円滑に制御することができるのでエッチング速度調整に関し極めて制御性が高い。

上述の装置において、真空にしたプラズマ生成室 1 に水素ガスを導入し、プラズマ生成室 1 の周囲に配した磁気コイル 12 にて磁界を印加するとともにマイクロ波導入窓 5 より 2.45 GHz のマイクロ波を導入すると、水素原子の電子がサイクロトロン共鳴状態になり、マイクロ波のエネルギーを吸収して加速され、水素分子に衝突して水素プラズマを形成したり水素ラジカルを生成するに至る。

生成された水素プラズマを上記の印加した磁界による発散磁界によってプラズマ取出窓 11 から指向性よく且つ均一に処理室 10 に引き出し、ここで透明導電膜に照射する。この時必要に応じて設けたミラー磁界発生用の磁気コイル 12 にてプラズマ取出窓 11 付近にミラー磁界を印加することにより、プラズマ取出窓 11 から取り出されてくるイオンのエネルギーを数 eV に抑えることもできる。またプラズマ取出窓 11 と透明導電膜と

の距離を大きくとることによっても、透明導電膜の単位面積当りの照射量を調整することができる。透明ガラス基板上に形成された酸化錫系透明導電膜を例にとると、ECR 水素プラズマを照射すると、まず被照射部が金属光沢を呈し、更に照射を続けると金属色が消失し無色透明となるが、この個所の表面抵抗値を測定すると電気抵抗値が無限大を示すことから透明導電膜が除去されたことがわかる。

ウエット法による化学的エッチング法では処理条件が特に厳しい酸化錫系透明導電膜であるが ECR 水素プラズマによつては極めて容易に蒸発温度の低い金属錫に還元されて簡単にスパックされたり、更には水素化合物化されて除去されたもので、本発明のエッチング方法は酸化錫透明導電膜のエッチングに格別に有効である。また本発明はドライ法であることから公害にかかる廃液処理の問題もなく、一工程処理であるので簡便でもあり経済的にも優れている。

また ECR 法は、プラズマ生成室から取り出さ

- 20 -

れる水素イオンのエネルギーの強さを前記ミラー磁界あるいはプラズマ取り出し電極等を用いることにより広範かつ容易に制御できるので、対象物に最適の処理条件が選びやすく、例えば低エネルギー条件を選ぶことにより、パターン形成部を覆うパターンマスク材や透明導電膜基体の照射損傷や加熱を防止できるので、耐熱性に劣るプラスチック材料基板上に設けた透明導電膜も基板を害なくことなく安全に処理できる利点もある。尚、本発明に係わる各種基体とは特に制限はなく自由に採用できるが、一般にはガラス、プラスチック製のフィルム、シート、基板等を例示できる。

以下に上述の装置を用いて行なった実施例について説明する。

実施例 1

市販のガラス基板上に形成された不純物ドーパ酸化錫透明導電膜を第 1 表(イ)のエッチング条件の下で処理室に導入する反応用ガスの種類及び濃度を変化させてエッチングした。

この透明導電膜は作成温度が約 550℃で膜厚

は約 550 nm であった。

平均エッチング速度(3 分間にエッチングされた深さより毎分当たりとして算出した値)は反応用ガスの濃度(水素ガスの圧力と反応用ガスの圧力との合計に対する反応用ガスの圧力比を%で示す)と共に増すが、ピークがあり、ピーク時の平均エッチング速度(nm/分)とその時のガス濃度は、使用したガスの種類によって異なり、例えば CCl₄ では、ピークのエッチング速度は 56 nm/分でそのときの反応用ガス濃度は 50%であり、アセトンでは 42 nm/分、20%、エチルアルコールでは 55 nm/分、40%、酢酸ブチルでは 57 nm、45%である。ピークを過ぎると反応用ガス濃度が増すと平均エッチング速度が急速に低下するがこれは水素の絶対量が不足する結果、水素による還元作用が低下するためと推察される。

要するに透明導電膜のエッチングは反応用ガスにより著しく速度が早められるが水素ガスの存在が肝要であること。及び反応用ガスのエッチング速度促進作用にはピークがありガスの種類によ

- 23 -

てピークの濃度が異なる。

エッチングの生産性は従って平均エッチング速度がピークとなる濃度で最高となる。

第 2 図(A)ないし第 2 図(D)は、反応用ガス CH₃COCH₃、CCl₄、CH₃COO(CH₃)₂C₂H₅及び C₂H₅OH それぞれについての平均エッチング速度の濃度依存性を示している。これらの図よりわかるように、それぞれの反応用ガスはある一定の濃度でエッチング速度が最高になり、第 2 表にその時の反応用ガスの濃度と平均エッチング速度を示す。

以上の実施例 1 に例示した反応用ガスの使用量は、濃度で 10 ないし 70%(水素ガス 30 ないし 90%)程度が好ましいが、勿論かかる値以外でも勿論使用可能である。尚、本例は第 1 表(イ)に示す条件によるエッチング処理を行ったものである。

次に上記と同じ条件により、濃度 40%の酢酸ブチルガスを導入した時の酸化錫透明導電膜(膜厚 540 nm)のエッチング深さ及びエッチング速

- 24 -

度とエッチング時間との関係を第 2 図(E)に示す。この時の最高エッチング速度は 175 nm/min であった。

実施例 2

高周波マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に厚さ 110 nm の酸化錫透明導電膜を形成し、第 1 図に示した ECR 水素プラズマエッチング装置の試料台におき、プラズマ生成用ガスとして(A)水素ガス、(B)体積比で 95%の水素ガスと 5%のアルゴンガス、(C)体積比で 91%の水素ガスと 9%の四塩化炭素ガス、(D)体積比で 91%の水素ガスと 9%のアセトンガス、(E)体積比で 55%の水素ガスと 45%の酢酸ブチルガスを用い、第 1 表のプラズマ生成、照射条件でエッチング処理し、第 3 表のエッチング結果を得た。

(A)ではエッチング速度は時間経過と共に低下する。外観的には初期にエッチングされている箇所が金属色を呈し抵抗値がやや低下することから、まず水素プラズマによる還元作用が働き次いで水素プラズマによってエッチングされていることが

判る。(B)ではアルゴンガスのスパックが有効に働いていることが判り、更に(C)では四塩化炭素が分解し生成した塩素イオンや塩素ラジカルの化学反応も加わる結果エッチング速度を更に促進することがわかる。又(D)および(E)から分子中に質量の重い酸素やメタン等を含んだアセトンガスや酢酸ブチルもエッチング促進効果が大いことがわかる。

第3表に示した“初期エッチング速度”はエッチング開始より30秒間にエッチングされた深さより毎分当たりとして算出した値である。また(A)以外では、エッチング速度が時間と共に増加する場合や、途中で最大となる場合がある。

プラズマ引き出し電極に高周波電圧を印加した場合(イ)は、印加しない場合(ロ)に比べ、初期エッチング速度とエッチング所要時間はいずれも大幅に短縮されている。これは、ECR水素プラズマが電界で加速されて単位時間当りに酸化錫透明導電膜に到達する水素イオンが増加し加えて運動エネルギーが増加したことによりスパック能率が向

上したためと考えられる。

請求項(2)に示された種々のガスの有効性も別に確認されている。

実施例 3

実施例2と同じ方法で作成した厚さ120nmのアンチモンドープ酸化錫透明導電膜、ふっ素ドープ酸化錫透明導電膜、酸化チタン透明導電膜、酸化インジウム・錫透明導電膜、アルミニウムドープ酸化亜鉛透明導電膜をそれぞれ第1図に示した装置の試料台上に置きECR水素プラズマを実施例2の第1表(イ)の条件で照射しながら四塩化炭素および酢酸ブチルを反応用ガスとして選り配管17を通じ処理室に導入して透明導電膜に接触させた。結果をそれぞれ第4表、第5表に示す。第5表に示した最高エッチング速度は30秒間でエッチングされた深さから毎分当たりとして算出した中での最大値である。

この反応ガスを用いた例では四塩化炭素ガスや酢酸ブチルガスを併用ガスとしてプラズマ生成室に導入した場合と同等以上に効果があることがわ

-27-

-28-

かる。これは即ち、反応ガスが水素プラズマと衝突分解し、四塩化炭素においては生成した塩素等がイオン化、ラジカル化し、酢酸ブチルにおいてはメチルラジカル等を生成し、更に引き出し電極に印加された高周波電圧により生じた電界がこれらイオン、ラジカルの密度及び活性度を更に高める結果、物理的、化学的にエッチングが促進されるためと考えられる。特に酢酸ブチルの場合はエッチング速度が大い、生成されたメチルラジカルがメチル化錫等の有機金属化合物として錫を化学的に除去する作用が強く働いているものと推定される。又、酸化インジウム・錫透明導電膜、アルミニウムドープ酸化亜鉛透明導電膜もこの方法で良好にエッチングされていることがわかる。

いずれもこの方法で良好にエッチングされているが、特に酸化錫系透明導電膜が短時間でエッチングされているのは他に比べ水素で特に還元され易いという化学的性質によるものと考えられる。請求項(3)に示された種々のガスの有効性も別に確認されている。

実施例 4

高周波マグネトロンスパック法で、それぞれガラス基板の上に形成した厚さ10nmの金、銀、パラジウムの透明導電膜。および、同じ方法でそれぞれ厚さ100μmのポリエステルフィルム上に形成した厚さ50nmのノンドープ酸化錫、酸化インジウム錫、アルミドープ酸化亜鉛の透明導電膜を塩素及びアセトンを反応用ガスとして用い、それぞれの反応用ガスについて実施例3と同じ方法及び条件でエッチングした。

従来のウェット法による化学的エッチングでは難しい金膜を含めいずれも処理時間2分以内で良好に除去することができた。

またポリエステルフィルムを基板としたものも透明導電膜のエッチングによる基板表面の外観上の異常は認められなかった。

実施例 5

高周波マグネトロンスパック法にて厚さ100μmのポリエステルフィルム基板上に形成した、厚さ40nmの酸化インジウム錫透明導電膜の上に

マレイン酸変成ロジン系レジストを用いXYマトリックス型タッチパネルの導電膜パターンの形状を作成し反応ガスとして体積比で水素80%に対し20%のアセトンガスをを用い実施例2の第1表(イ)の条件でエッチング処理を行なった。エッチングの所要時間は約2分であった。

このようにして得た透明導電膜パターンをタッチパネルに組みあげ従来のウエット法化学エッチングによるタッチパネルと比較したが外観上、実用上の遜色はなかった。

実施例6

高周波マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に厚さ110nmの酸化錫透明導電膜を形成し、第1図に示したECR水素プラズマエッチング装置の試料台13上におき、プラズマ生成用ガスとして水素ガスをを用い、実施例2の第1表(イ)の照射条件で処理した。プラズマの照射を開始後、透明導電膜の照射された部分が、金属色を呈しはじめ、時間経過と共に不透明度を増した。30秒後装置より出し、室温の5規定の塩酸液に浸したところ、

金属色部分は容易に溶解除去されて、再びクリアな透明性をとり戻した。

酸化錫透明導電膜が水素プラズマにより還元されて金属錫化し、金属錫が塩酸により除去されたものである。水素プラズマは運動エネルギーが小さいので照射損傷の懸念はないが、透明導電膜を金属化した後の金属化部分をスパッタリングによって除去するには能率が悪く長時間を用する。スパッタリングに代え、塩酸処理工程を採用することにより実用性が高まる。

実施例7

高周波マグネトロンスパッタ法を用いてガラス基板の上に形成された厚さ100nmのふっ素ドーブ酸化錫透明導電膜及び酸化インジウム・錫透明導電膜の上にポリメチルメタアクリレート(PMMA)系レジストを用い、ストライプ状の導電膜パターンを形成し、反応ガスとして体積比で(A)水素55%に対し45%の割合の酢酸ブチル、(B)水素50%に対し50%の割合の四塩化炭素を用いて実施例2の第1表(イ)の条件でエッ

- 31 -

チング処理を行った。所要時間は、ふっ素ドーブ酸化錫透明導電膜の場合で約1分、酸化インジウム・錫透明導電膜の場合で約2分であった。これらのものを用い組み合わせて単純マトリックスTN型液晶パネルを組み立て、電圧を印加したところ、いずれにおいてもパターンどおりの鮮明なドットマトリックス表示が実現され、エッチングが良好に行われていることがわかった。

第1表

	条 件	
	(イ)	(ロ)
ECR用マイクロ波発振器出力	300 W	同左
ECR用マイクロ波発振周波数	2.45GHz	同左
試料とプラズマ取り出し窓との距離	150mm	同左
ECR用磁束密度	875G	同左
プラズマ生成室ガス圧	5×10^{-3} Torr	2×10^{-4} Torr
プラズマ引き出し高周波電圧	15 kHz 200 W	なし

第2表

反応ガス	最高エッチング速度(nm/分)	反応ガス濃度(分圧%)
四塩化炭素	5.6	5.0
酢酸ブチル	5.7	4.5
アセトン	4.2	2.0
メチルアルコール	5.5	4.0
エチルアルコール	5.5	4.0
イソプロピルアルコール	5.5	4.0

第3表 エッチング結果

区 分	初期エッチング 速度(nm/分)		エッチング 所要時間(分)	
	(イ)	(ロ)	(イ)	(ロ)
(A)水素ガス	25	8	10	35
(B)水素ガス95% アルゴンガス5%	25	9	8	28
(C)水素ガス91% 四塩化炭素ガス9%	50	20	2	15
(D)水素ガス91% アセトンガス9%	35	15	3	20
(E)水素ガス55% 酢酸ブチルガス45%	60	30	1	10

- 35 -

[発明の効果]

本発明になるエッチングは主として、水素プラズマ中の活性水素による金属酸化物の金属化あるいは水素化物化への還元を利用して作成された金属あるいは水素化物化の物理的スパッタリングによるエッチング及び必要に応じ併用ガスや反応ガスを使用することによる化学的エッチングの作用によるエッチングである。活性水素を使用することによって、透明導電膜を蒸発温度の低い、それ故、低エネルギーでスパッタされる金属状態に還元する作用もしくは水素化物化する作用を伴うことにある。ECR水素プラズマは他の方法で生成された水素プラズマに比べ、イオン化率が桁違いに大きいため透明導電膜の還元、金属化および水素化物化が効率よく短時間で行なわれる利点があり本発明の狙いに適している。

金属化された箇所は引き続きプラズマで照射されスパッタ作用で容易に除去される。このように、二つの作用が相互に関連して働きあう結果透明導電膜のエッチングが効果的になされるものである。

- 37 -

第4表

区 分	平均 エッチング 速度(nm/分)	エッチング 所要時間 (秒)
ふっ素ドーブ酸化銅	50	60
アンチモンドーブ 酸化銅	50	60
酸化チタン	50	60
酸化インジウム・錫	40	120
アルミニウムドーブ 酸化亜鉛	30	180

第5表

区 分	最高 エッチング 速度(nm/分)	エッチング 所要時間 (秒)
ふっ素ドーブ酸化銅	200	45
アンチモンドーブ 酸化銅	200	45
酸化チタン	200	45
酸化インジウム・錫	160	80
アルミニウムドーブ 酸化亜鉛	140	90

- 36 -

従って、従来のウェット法による化学的エッチングでは除去が困難な酸化銅系透明導電膜や酸化チタン透明導電膜を容易に除去することができ又、被処理物はECRプラズマ発生室の外におかれているので高温その他不要な損傷をうけることもない。

このような本発明のエッチング方法はまったく新しい観点の方法で、従来困難とされていた種類の透明導電膜も容易にエッチング可能となる上にエッチングそのものは一工程で行なえるので簡便でもあり更に廃液処理の問題もないことから実用上極めて有用である。

尚、金属化された箇所をスパッタで除去するについては質量の小さい水素プラズマでは能率が低いため長時間を要することになるが、請求項(2)に記載の如く質量の大きいアルゴンガス等を併用することや請求項(3)に記載の反応ガスを併用例えば請求項(6)記載の反応ガス導入手段を通じて水素プラズマを照射しつつある透明導電膜に接触させること及び、請求項(5)に記載の如く金属化

- 38 -

された個所の除去をスパッタに代えて比較的作用が弱い処理液を用いる常用の化学的エッチング法で行うこと、請求項(7)に記載したごとく、生じた水素プラズマをエッチングに適正なエネルギーレベルに低下させるミラー磁界発生用の磁界印加手段を設けたこと、及び請求項(8)に記載の如くプラズマ取り出し窓に電極を設け、試料台と電極の間に試料台側が負極となるような直流電圧、または高周波電圧を印加すること等は、物理的或いは化学的にエッチング能率を高めエッチング所要時間を著しく短縮することができ実用上の効果が大きいものである。

また、前記電極における印加電圧を調節することによってもしくはミラー磁界の調節によって、透明導電膜に照射されるイオンのエネルギーを更にはイオンとの衝突によって生じるラジカルのエネルギーや密度を広い範囲で円滑に制御できるので透明導電膜やその基板材料に応じてエッチングの最適条件を選ぶことは容易となり、これまた実用上極めて有用である。

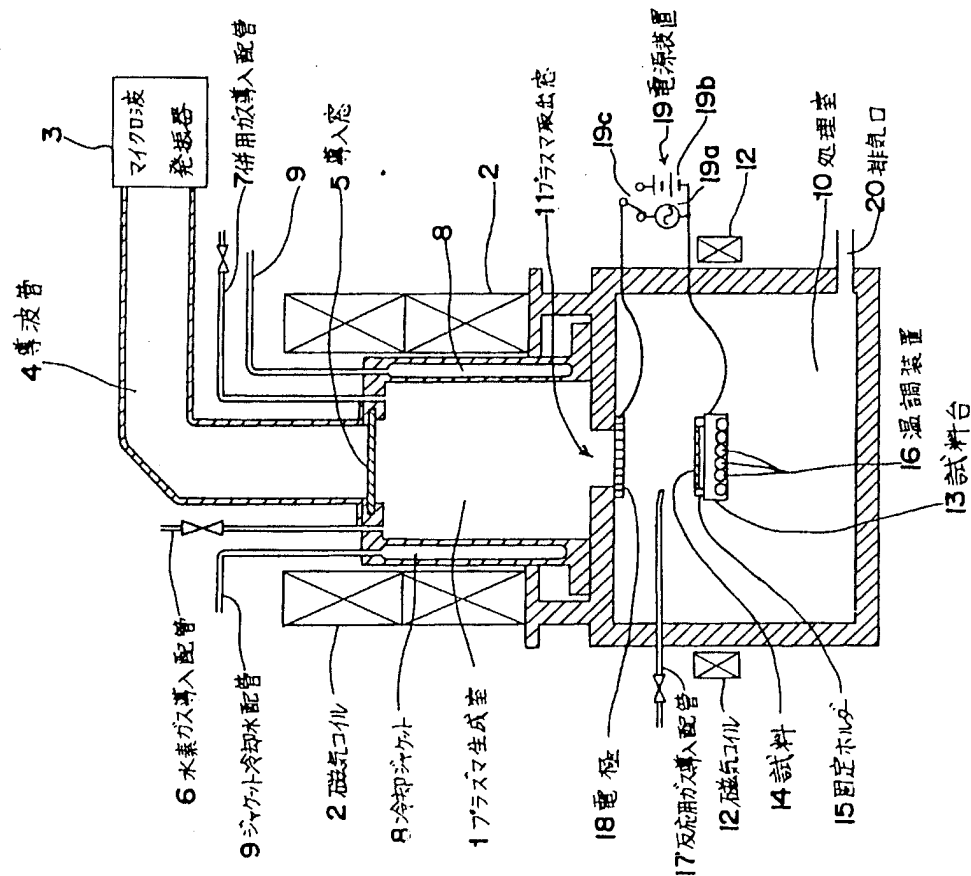
4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の透明導電膜のエッチング装置の実施例を示す断面図、第2図(A)ないし第2図(D)は、各反応用ガスの濃度(%)に対するSnO₂膜の平均エッチング速度を示す図、第2図(E)は反応用ガスを用いた際のエッチング時間に対するSnO₂膜のエッチング深さ及びエッチング速度を示す図である。

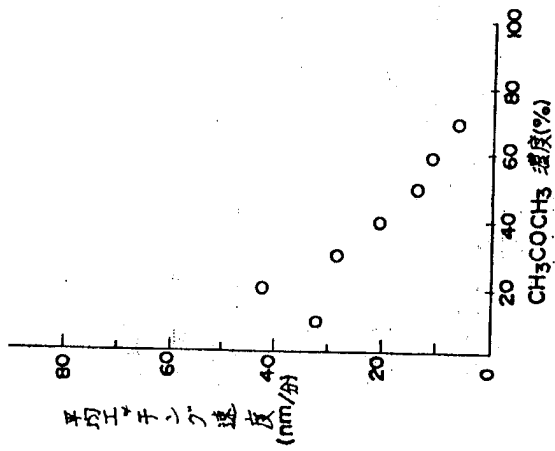
1…プラズマ生成室、2…磁気コイル、3…マイクロ波発振器、4…導波管、5…導入窓、6…水素ガス導入配管、7…併用ガス導入配管、8…冷却ジャケット、9…ジャケット冷却水配管、10…処理室、11…プラズマ取出窓、12…磁気コイル、13…試料台、14…試料、15…固定ホルダー、16…温調装置、17…反応用ガス導入配管、18…電極、19…電源装置、20…排気口。

特許出願人 グンゼ株式会社
代理人 弁理士 青山 葆 外1名

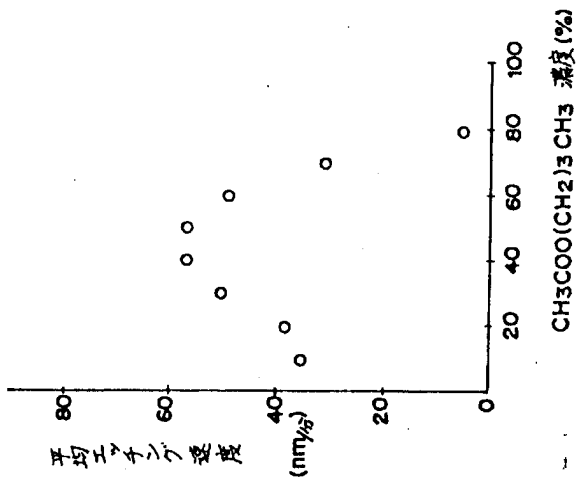
第1図



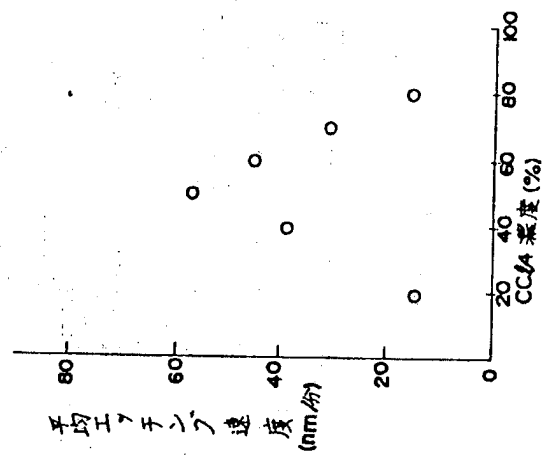
第 2 図 (A)



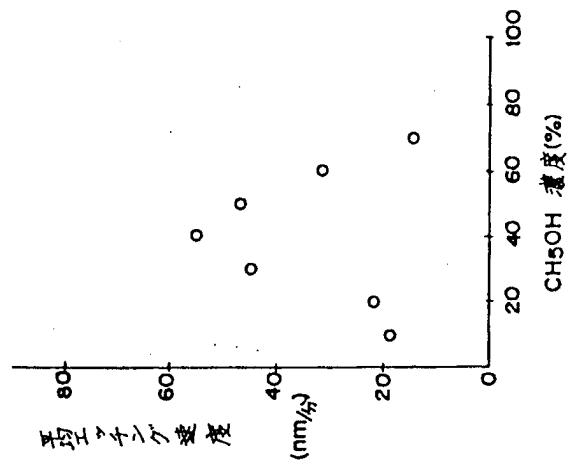
第 2 図 (C)



第 2 図 (B)



第 2 図 (D)



第 2 図 (E)

